






LIGHT EMITTING DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURE THE SAME**Publication number:** JP2004056098**Publication date:** 2004-02-19**Inventor:** ICHINOSE NOBORU; SHIMAMURA SEISHI; KANEKO YUKIO; GARCIA VILLORA ENCARNACION ANT; AOKI KAZUO**Applicant:** KOHA CO LTD**Classification:****- International:** C30B15/00; C30B15/34; H01L21/205; H01L33/00; C30B15/00; C30B15/34; H01L21/02; H01L33/00; (IPC1-7): H01L33/00**- European:** C30B15/00; C30B15/34; H01L33/00C4D3C; H01L33/00G3B**Application number:** JP20030137912 20030515**Priority number(s):** JP20030137912 20030515; JP20020160630 20020531**Also published as:** EP1367657 (A2)
 US7319249 (B2)
 US6977397 (B2)
 US2006001031 (A1)
 US2004007708 (A1)

more >>

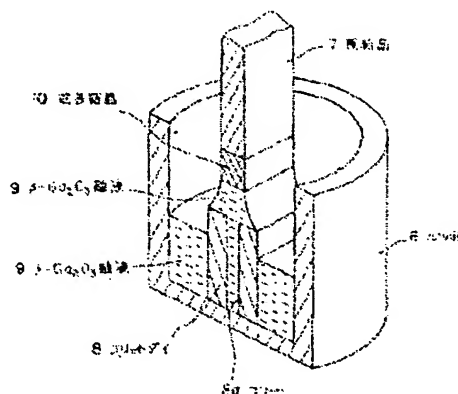
Report a data error here

Abstract of JP2004056098

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting device and a method of manufacturing the same in which a clear and colorless conductor can be formed allowing the transmission of light from a visible region to an ultraviolet region, the conductor is used as a substrate to form a vertical structure, and uses the substrate side as a surface for emitting light.

SOLUTION: In a high temperature furnace in a controlled atmosphere, a substrate is fabricated by a slit die 8 and a crucible 6 according to EFG method for growing a single crystal shaped like the upper surface of the slit die 8 in cross section. The slit 8 has a slit 8a, in which molten raw material 9 ascends to the upper surface due to a capillary phenomenon. The crucible 6 stores the slit die 8 and the molten raw material 9. A thin film made of one or both of a III-V group material and a II-VI group material is formed on the substrate according to MOCVD method.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-56098

(P2004-56098A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷
H01L 33/00

F I

H01L 33/00
H01L 33/00C
Dテーマコード (参考)
5F041

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-137912 (P2003-137912)
 (22) 出願日 平成15年5月15日 (2003.5.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-160630 (P2002-160630)
 (32) 優先日 平成14年5月31日 (2002.5.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000153236
株式会社光波
東京都練馬区向山2丁目6番8号
 (74) 代理人 100071526
弁理士 平田 忠雄
 (72) 発明者 一ノ瀬 昇
神奈川県横浜市金沢区東朝比奈1丁目34番12号
 (72) 発明者 島村 清史
千葉県船橋市芝山6丁目13番15号
 (72) 発明者 金子 由基夫
東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内

最終頁に続く

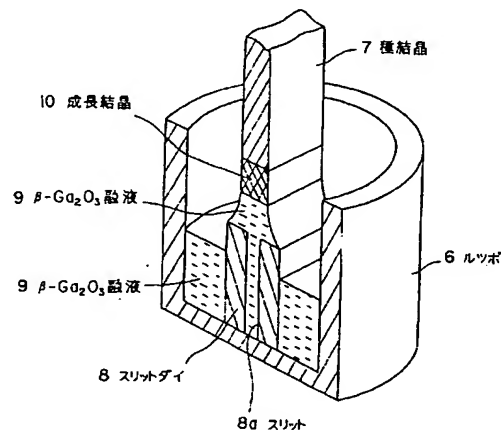
(54) 【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能であり、基板側をも光の取り出し面とすることができ発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】制御された雰囲気の高温炉の中に、原料融液9が毛細管現象で継続的に上面にまで上昇可能なスリット8aを有するスリットダイ8と、該スリットダイ8および原料融液9を収納するルツボ6とにより、スリットダイ8の上面と同一断面形状を有する単結晶を育成するEFG法により、基板を製造する。この基板上にMOCVD法によりIII-V族系、II-VI族系、あるいはその両者の薄膜を成長させる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガリウム酸化物の基板と、前記基板上に形成されたPn接合部とを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項2】

前記基板は、 $(Al_xIn_yGa_{(1-x-y)})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表わされるガリウム酸化物であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】

前記Pn接合部は、一導電型の前記基板と、前記基板上に形成された前記一導電型と反対の他の導電型のGaN系化合物半導体薄膜とによって形成されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】

前記Pn接合部は、一導電型の前記基板上に形成された前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜と、前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜上に形成された前記一導電型と反対の他の導電型のGaN系化合物半導体薄膜とによって形成されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】

前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜は、第1の所定のバンドギャップエネルギーを有する前記一導電型のGaN系化合物半導体膜と、前記第1の所定のバンドギャップエネルギーより小さい第2の所定のバンドギャップエネルギーを有する前記一導電型のGaN系化合物半導体とを含み、

前記他の導電型のGaN系化合物半導体薄膜は、前記第2の所定のバンドギャップエネルギーより大なる第3の所定のバンドギャップエネルギーを有することを特徴とする請求項4記載の発光素子。

【請求項6】

前記第1の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体膜は、 $In_aGa_{1-a}N$ （ただし、 $0 < a < 1$ ）、 GaN 、および $Al_bGa_{1-b}N$ （ただし、 $0 < b < 1$ ）より選択された1つの材料によって形成され、

前記第2の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体膜は、 $In_cGa_{1-c}N$ （ただし、 $0 < c < 1$ 、 $a < c$ ）によって形成され、

前記第3の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体膜は、 GaN 、および $Al_dGa_{1-d}N$ （ただし、 $0 < d < 1$ ）より選択された1つの材料によって形成されることを特徴とする請求項5記載の発光素子。

【請求項7】

Gaを主成分とする酸化物からなる単結晶の基板の上に、化合物半導体薄膜を成長させたことを特徴とする発光素子。

【請求項8】

前記基板は、導電性、および可視光および紫外光を透過する透明性を有することを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項9】

前記化合物半導体薄膜は、III-V族系化合物により形成されていることを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項10】

前記化合物半導体薄膜は、II-VI族系化合物により形成されていることを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項11】

前記基板は、n型導電性を示し、

前記化合物半導体薄膜は、p型導電性を示すことを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項12】

10

20

30

40

50

前記基板は、P型導電性を示し、

前記化合物半導体薄膜は、n型導電性を示すことを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項13】

前記基板は、 Ga_2O_3 系結晶からなることを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項14】

前記基板は、表面を(101)面とする Ga_2O_3 系結晶からなり、

前記化合物半導体薄膜は、前記(101)面上に形成された GaN からなることを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項15】

少なくとも前記基板または前記化合物半導体薄膜の一方は、格子定数あるいはバンドギャップ調整用の添加物を含むことを特徴とする請求項7記載の発光素子。 10

【請求項16】

前記添加物は、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、In、Si、GeおよびSnからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項15記載の発光素子。

【請求項17】

前記化合物半導体薄膜は、n型導電性を示す1層以上の層、およびP型導電性を示す1層以上の層を有することを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項18】

前記化合物半導体薄膜のV族元素の原子配列と前記基板中の酸素原子の原子配列とが同じ配列を有することを特徴とする請求項9記載の発光素子。 20

【請求項19】

制御された雰囲気の高圧炉の中に、原料融液が毛細管現象で継続的に上面にまで上昇可能なスリットを有するスリットダイと、前記スリットダイおよび原料融液を収容するルツボとにより、前記スリットダイの上面と同一形状の断面を有する単結晶を育成するEFG法により、 Ga を主成分とする酸化物よりなる単結晶の基板を形成し、前記基板の上に化合物半導体薄膜を成長させることを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項20】

単結晶の Ga_2O_3 系種結晶および非単結晶の Ga_2O_3 系材料を準備し、前記 Ga_2O_3 系種結晶と前記 Ga_2O_3 系材料を接触させてその接触部位を加熱して、前記 Ga_2O_3 系種結晶および前記 Ga_2O_3 系材料を熔融し、この熔融した前記 Ga_2O_3 系材料を前記 Ga_2O_3 系種結晶とともに結晶化させるFZ法により、 Ga を主成分とする酸化物よりなる単結晶の基板を形成し、前記基板の上に化合物半導体薄膜を成長させることを特徴とする発光素子の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視から近紫外で発光するのに十分広いバンドギャップを有する発光素子およびその製造方法に関し、特に、可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能であり、基板側でも光の取り出し面とすることができ発光素子およびその製造方法に関する。 40

【0002】

【従来の技術】

従来の発光素子として、SiCからなる基板上に GaN からなるn型層およびP型層を積層したものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

SiCは、茶褐色の透明性を有し、約427nmまでの可視光を透過するため、基板側からも発光光を透過させることができる。

【0004】

このSiCを用いた発光素子は、SiCの単結晶ウエハ上にSiC薄膜をエピタキシャル成長させてSiCエピタキシャル基板を形成し、この基板上に GaN からなるn型層およ 50

ひP型層を形成して、これらを切り出すことによって複数の発光素子にすることによって製造されている。

【0005】

【特許文献1】

特開2002-255692号公報（段落0008）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、SiCは、単結晶ウエハの結晶性が悪く、単結晶の垂直方向に貫通するいわゆるマイクロパイプ欠陥が存在するため、マイクロパイプ欠陥を避けてn型層およびp型層を形成して切り出すなければならない、発光素子としての生産性が悪いという問題がある。

【0007】

また、SiCは、青色領域までの光を透過するが、紫外領域の光を透過しない。従って、基板側から発光光を取り出す場合は、可視領域から紫外領域の光を発光するGaNの発光光のうち紫外領域の光を透過できないため、基板側を紫外光の取り出し面とすることができないという問題がある。また、SiCは、着色しているため、SiCを透過する光は、発光波長の一部が吸収されるという問題がある。

【0008】

従って、本発明の目的は、可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能であり、基板側をも光の取り出し面とすることができ発光素子およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、生産性のよい発光素子およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するため、ガリウム酸化物の基板と、前記基板上に形成されたPn接合部とを含むことを特徴とする発光素子を提供する。

【0010】

本発明は、上記目的を達成するため、Gaを主成分とする酸化物の基板の上に、化合物半導体薄膜を成長させたことを特徴とする発光素子を提供する。

【0011】

本発明は、上記目的を達成するため、制御された雰囲気の高温炉の中に、原料融液が毛細管現象で継続的に上面にまで上昇可能なスリットを有するスリットダイと、該スリットダイおよび原料融液を収納するルツボとにより、スリットダイの上面と同一形状の断面を有する単結晶を育成するEFG（*Edge-Defined Film Feed Growth*）法により、Gaを主成分とする酸化物の基板を形成し、前記基板の上に化合物半導体薄膜を成長させることを特徴とする発光素子の製造方法を提供する。

【0012】

本発明は、上記目的を達成するため、Ga₂O₃系種結晶およびGa₂O₃系結晶を準備し、前記Ga₂O₃系種結晶と前記Ga₂O₃系結晶を接触させてその部位を加熱し、前記Ga₂O₃系種結晶および前記Ga₂O₃系結晶を熔融し、熔融した前記Ga₂O₃系結晶を前記Ga₂O₃系種結晶とともに結晶化させるFZ法により、Gaを主成分とする酸化物の基板を形成し、前記基板の上に化合物半導体薄膜を成長させることを特徴とする発光素子の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】

<基板>

β-Ga₂O₃は、導電性を有するので、電極構造が垂直型のLEDを作ることができ、その結果、素子全体を電流通路にすることができることから電流密度を低くすることができるので、発光素子の寿命を長くすることができる。

【0014】

10

20

30

40

50

実際、 n 型導電性を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の比抵抗を測定した結果、図1に示すように、室温で $0.1\ \Omega\cdot\text{cm}$ 程度の値が得られている。また、発光素子として用いる温度範囲において、比抵抗の温度変化は小さいため、発光素子としての安定性が得られる。

【0015】

また、電極構造が垂直型のため、 n 層をエッチングによって露出させる必要がないので、素子製造工数が少なく済み、基板の単位面積当たりの素子数を多く取れるので、低コストで製造できる。

【0016】

サファイアを基板とする場合、電極構造が水平型となるため、III-V族系化合物半導体の薄膜成長の後、 n 層を露出させてから n 電極を取り付けるため、マスクングやエッチングなどの工程が別途必要となる。ところが、電極構造が垂直型の場合、例えば、GaAs系発光素子のように、前記のマスクングやエッチング工程などは、必要がなくなる。

【0017】

SiCの場合、3C、4H、6H、15Rなどの多くの相が存在し、単相での基板を得ることは困難である。硬度は非常に高く、加工性が悪いことから、平坦な基板は得られにくく、原子スケールで見えた場合、基板表面には相の異なる多数のステップが存在する。その基板の上に薄膜を成長させた場合、多数の結晶性や欠陥密度の異なる膜が成長することになる。このように、SiCの場合、一つの基板上において、無数の質の異なる核が成長し、結果として、それらが合わさる形で膜が成長するので、膜の品質向上は極めて困難となる。実際、SiCとGaNの格子不整合は、理論上は3.4%と言われているが、前記の

【0018】

これに対して、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は単相であり、かつ原子スケールで平坦であるために、SiCで見られるような実際上の大きな格子不整合は見られない。バンドギャップの観点においては、SiCの場合、例えば6H-SiCの場合、3.08 eVであるので、約427 nm以下の波長域においては不透明である。III-V族系化合物半導体の発光領域は、約550~880 nmであることを考えた場合、SiCを利用できる波長範囲は、その約2/3であると言わざるを得ない。これに対して、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の場合、約260 nmまで透過するので、III-V族系化合物半導体の発光領域の全波長範囲、特に、紫外領域での利用が可能になる。

【0019】

本発明に用いられる基板は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を基本とするが、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、In、Si、GeおよびSnからなる群から選ばれる1種以上を添加したGaを主成分とした酸化物で構成してもよい。これらの添加元素の作用は、格子定数あるいはバンドギャップエネルギーを制御するためである。例えば、 $(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表わされるガリウム酸化物を用いることができる。

【0020】

<熱膨張係数>

熱膨張の観点においても、GaNの熱膨張係数が $5.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるのに対し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の値は $4.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ であって、サファイア($4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$)と同程度であり、6H-SiC($3.5 \times 10^{-6}/\text{K}$)に対し優位性を持つ。熱膨張係数の違いも、成長膜の品質という観点から見た場合、主要な要素である。

【0021】

<バルク単結晶>

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の最大の特長は、そのバルク単結晶が得られるということである。GaAs系材料を中心とする近赤外から赤色領域までにおいては、常にバルク単結晶が得られ、その導電性基板上に格子不整合性の極めて小さな膜が得られてきた。その分、低コストで、かつ、効率の高い発光素子の製造が容易であった。GaN系、ZnSe系のいわゆる青色発光素子と期待される材料はバルク状の単結晶作製が事実上不可能であった。そのため

、導電性で、かつ、発光領域で透明な格子不整合性の小さいバルク単結晶の開発がしのぎを削って行われてきた。現在においても、この問題は本質的には解決されていない。これに対して、本発明で提供する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の基板は、こうした問題を抜本的に解決するものである。EFG法あるいはF区法により、直径2インチサイズバルク単結晶が得られるので、青色から紫外領域における発光素子の開発をGAS系発光素子と同様に扱うことが可能となる。

【0022】

<EFG法による Ga_2O_3 単結晶>

図2は、EFG法に用いるルツボを示す。このルツボ6は、EFG法引上げ炉（図示せず）に挿入されるものである。ルツボ6は、例えばイリジウム製であって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9を毛細管現象により上昇させるスリット8aを有するスリットダイ8を備える。

10

【0023】

EFG法において、下記のように単結晶を成長させる。ルツボ6に原料となる $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を所定量入れ、加熱して溶解し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9とする。ルツボ6内に配置されたスリットダイ8に形成するスリット8aにより $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9を毛細管現象によりスリットダイ8上面に上昇させ、種結晶7に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9を接触させて冷却し、任意の形状の断面を有する成長結晶10を形成する。

【0024】

具体的には、内径48.5mm、肉厚1.5mm、高さ50mmのイリジウム製ルツボ6に、酸化ガリウム原料75gを入れて、厚3mm×幅20mm×高さ40mm、スリット間隔0.5mmのスリットダイ8を設置した。該ルツボ6を、通常の大気中、1気圧中で、1760℃、酸素分圧を 5×10^{-2} 気圧に維持して、スリット8a内を毛細管現象で上昇した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の種結晶7を接触させ、1mm/sの速度で単結晶育成を行った。

20

【0025】

スリットダイ8の上部で、スリットダイ8の形状に規定された単結晶を育成させるので、C区法に比べ、結晶成長界面での温度勾配を極めて小さくできる。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9がスリット8aを通して供給され、結晶の成長速度が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9内での拡散速度よりも速いので、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9中の成分の蒸発ならびに $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 融液9の組成変動を極めて小さくできる。従って、高品質の単結晶が作製できる。また、スリットダイ8の形状により成長結晶10の形状を規定できるため、スリットダイ8の大型化により単結晶を大型化することが容易に実現できる。このように、C区法などの手法では困難であった Ga_2O_3 単結晶の大型化、高品質化がEFG法により可能となった。

30

【0026】

<F区法による Ga_2O_3 単結晶>

図3は、F区法（フローティングゾーン法）により $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を製造する赤外線加熱単結晶製造装置を示す。この赤外線加熱単結晶製造装置100は、石英管102と、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶（以下「種結晶」と略す。）107を保持・回転するシード回転部103と、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 多結晶素材（以下「多結晶素材」と略す。）109を保持・回転する素材回転部104と、多結晶素材109を加熱して溶融する加熱部105と、シード回転部103、素材回転部104および加熱部105を制御する制御部106とを有して概略構成されている。

40

【0027】

シード回転部103は、種結晶107を保持するシードチャック133と、シードチャック133に回転を伝える下部回転軸132と、下部回転軸132を正回転させるとともに、上下方向に移動させる下部駆動部131とを備える。

【0028】

素材回転部104は、多結晶素材109の上端部109aを保持する素材チャック143と、素材チャック143に回転を伝える上部回転軸142と、上部回転軸142を正逆回

50

転させるとともに、上下方向に移動させる上部駆動部 141 とを備える。

【0029】

加熱部 105 は、多結晶素材 109 を径方向から加熱して溶融するハロゲンランプ 151 と、ハロゲンランプ 151 を収容し、ハロゲンランプの発光する光を多結晶素材 109 の所定部位に集光する楕円鏡 152 と、ハロゲンランプ 151 に電源を供給する電源部 153 とを備える。

【0030】

石英管 102 には、下部回転軸 132、シードチャック 133、上部回転軸 142、素材チャック 143、多結晶素材 109、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の単結晶 108 および種結晶 107 が収容される。石英管 102 は、酸素ガスと不活性ガスとしての窒素ガスとの混合ガスを供給されて密閉できるようになっている。

10

【0031】

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を成長させるには、以下の方法による。まず、種結晶 107 と多結晶素材 109 を準備する。すなわち、種結晶 107 は、例えば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を開面に沿って切り出したもので、成長結晶の 5 分の 1 以下の径または 5mm^2 以下の断面積を有し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長の際に破損しない強度を有する。多結晶素材 109 は、 Ga_2O_3 の粉末の所定量を図示しないゴム管に充填し、 500MPa で冷間圧縮し、その後、 1500°C で 10 時間焼結して得られる。

【0032】

次に、種結晶 107 の一端をシードチャック 133 に保持し、棒状の多結晶素材 109 の上端部 109a を素材チャック 143 に保持する。上部回転軸 142 の上下位置を調節して種結晶 107 の上端と多結晶素材 109 の下端を接触させる。また、ハロゲンランプ 151 の光を種結晶 107 の上端と多結晶素材 109 の下端との部位に集光するように、上部回転軸 142 および下部回転軸 132 の上下位置を調節する。石英管 102 の雰囲気 102a は、窒素と酸素の混合気体（100% 窒素から 100% 酸素の間で変化する。）の全圧 1 気圧から 2 気圧に満たされている。

20

【0033】

操作者が図示しない電源スイッチをオンにすると、制御部 106 は、制御プログラムに従い、各部を制御して以下のように単結晶成長制御を行う。加熱部 105 に電源が投入されると、ハロゲンランプ 151 は、種結晶 107 の上端と多結晶素材 109 の下端の部位を加熱して、その加熱部位を溶解し、溶解滴を形成する。このとき、種結晶 107 のみを回転させておく。

30

【0034】

ついで、多結晶素材 109 と種結晶 107 とが十分になじむように当該部を反対方向に回転させながら溶解する。適度の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の溶解物 108' ができたときに、多結晶素材 109 の回転を停止し、種結晶 107 のみを回転させて多結晶素材 109 および種結晶 107 を互いに反対方向に引っ張り、種結晶 107 よりも細いダッシュネックを形成する。

【0035】

ついで、種結晶 107 と多結晶素材 109 を 20rpm で互いに反対方向に回転させながらハロゲンランプ 151 で加熱し、かつ、多結晶素材 109 を 5mm/h の割合で上部回転軸 142 により上方に引っ張る。ハロゲンランプ 151 により多結晶素材 109 を加熱すると、多結晶素材 109 は、溶解して溶解物 108' を形成するとともに、それが冷却すると多結晶素材 109 と同等またはそれよりも小さな径の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶 108 が生成する。適度の長さの単結晶を形成した後、生成した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶 108 を取り出す。

40

【0036】

次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶 108 から形成した基板の作製方法を示す。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶 108 は、 b 軸 $\langle 010 \rangle$ 方位に結晶成長させた場合には、 (100) 面の開性が強くなるので、 (100) 面に平行な面と垂直な面で切断して基板を作製する。 a 軸 \langle

50

100>方位、c軸<001>方位に結晶成長させた場合は、(100)面、(001)面の開性が弱くなるので、全ての面の加工性が良くなり、上記のような切断面の制限はない。

【0037】

次に、この実施の形態に係るF区法による Ga_2O_3 単結晶の効果の説明する。

(イ) 所定の方向に結晶を成長させているので、直径1cm以上の大きな $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶108を得ることができる。

(ロ) この $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶108は、a軸<100>方位、b軸<010>方位、あるいはc軸<001>方位を結晶軸とすることにより、クラッキング、双晶化傾向が減少し、高い結晶性が得られる。

(ハ) このような $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶108は、再現性よく生成できるため、半導体等の基板としての利用価値も高い。

【0038】

<III-V族系化合物 αnSe 薄膜の形成>

$\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法により、350℃で αnSe からなるP型導電性を示す薄膜を形成する。 αnSe は、ジメチル亜鉛と H_2Se を用い、P型ドーパントとしてNを NH_3 雰囲気中でドーパする。この場合、Nは、アクセプタとしてSeと置換する。ここで、III族元素として、 αn 、Cd、Hgを用い、VI族元素として、O、S、Se、Te、Poを用いる。III-V族系化合物として、例えば、 αnSe 、 αnO 等が挙げられる。

【0039】

<III-V族系化合物薄膜の形成方法>

III-V族系化合物薄膜は、MOCVD法により形成する。III族元素としては、B、Al、Ga、In、Tlを用い、V族元素としては、N、P、As、Sb、Biを用いる。III-V族系化合物として、例えば、 GaN 、 $GaAs$ 等が挙げられる。

図4は、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の基板の(101)面上に GaN からなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す。この場合、 GaN の(001)面が、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面上に成長する。 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面上には、O(酸素)原子70、70、・・・が配列している。図中O原子70は、実線の正円で示されている。 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面における格子定数は、 $a=b=0.289nm$ 、 $\gamma=約116^\circ$ である。 GaN の(001)面における格子定数は、 $a_G=b_G=0.319nm$ 、 $\gamma_G=120^\circ$ である。図中 GaN のN(窒素)原子80は、破線の正円で示されている。

【0040】

$\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面上に GaN の(001)面を成長させて GaN からなる薄膜を形成する場合、格子定数のミスマッチングは、約10%であり、角度のミスマッチングは、約3%である。従って、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶のO原子および GaN のN原子の原子配列が略同じであるので、 GaN からなる薄膜は、均一な平面構造をもつことができる。そのため、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面上にバッファ層を介することなく、 GaN からなる薄膜を形成しても、格子不整合が生じない。

【0041】

また、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶に格子定数調整用のInを添加することにより、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶の(101)面における格子定数に GaN の(001)面の格子定数をより近づけることができ、 GaN からなる薄膜は、より均一な平面構造をもつことができる。

【0042】

一方、図5は、 Al_2O_3 系結晶の基板上に GaN からなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す。 Al_2O_3 系結晶の(001)面上には、O(酸素)原子75、75、・・・が配列している。図中O原子75は、実線の正円で示されている。 Al_2O_3 系結晶の

10

20

30

40

50

(001)面における格子定数は、 $a_A = b_A = 0.475 \text{ nm}$ 、 $\gamma_A = 120^\circ$ である。 GaN の(001)面における格子定数は、 $a_G = b_G = 0.319 \text{ nm}$ 、 $\gamma_G = 120^\circ$ である。図中N原子は、破線の正円で示されている。 Al_2O_3 系結晶の(001)面上に GaN の(001)面を成長させて GaN からなる薄膜を形成する場合、格子定数のミスマッチングは、約30%である。従って、 Al_2O_3 系結晶上に GaN からなる薄膜を形成する場合には、バッファ層を形成し、そのバッファ層の上に薄膜を形成しなければ、格子不整合が生じ、均一な平面構造をもつことができないおそれがある。

【0043】

<薄膜の形成方法>

図6は、MOCVD法を示す概略図であり、MOCVD装置の主要部を示す概略断面を示す。図7は、MOCVD法により得られる発光素子を示す。MOCVD装置20は、真空ポンプおよび排気装置(図示せず)を備えた排気部26が接続された反応容器21と、基板27を載置するサセプタ22と、サセプタ22を加熱するヒータ23と、サセプタ22を回転、上下移動させる制御軸24と、基板27に向って斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル25と、各種原料ガスを発生する、TMG(トリメチルガリウム)ガス発生装置31、TMA(トリメチルアルミニウム)ガス発生装置32、TMI(トリメチルインジウム)ガス発生装置33等を備える。なお、必要に応じてガス発生装置の数を増減してもよい。窒素源として NH_3 が用いられ、キャリアガスとして H_2 が用いられる。 GaN 薄膜を形成するときは、TMGと NH_3 が、 AlGaIn 薄膜を形成するときは、TMA、TMGおよび NH_3 が、 InGaIn 薄膜を形成するときは、TMI、TMGおよび NH_3 が用いられる。

【0044】

MOCVD装置20により薄膜を形成するには、例えば、以下のように行う。まず、基板27は、薄膜が形成される面を上にしてサセプタ22に保持され、反応容器21内に設置される。そして、温度を 1020°C で、TMGを 54×10^{-6} モル/分、TMAを 6×10^{-6} モル/分、モノシラン(SiH_4)を 22×10^{-1} モル/分で流して、60分間成長させ、 Si ドーパ $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{N}$ ($n\text{-GaIn}$ 層)1aを3 μm の膜厚で成長させた。

【0045】

さらに、温度を 1030°C で、TMGを 54×10^{-6} モル/分、ビスジクロペンタジエニルマグネシウム(CP_2Mg)を流して、 Mg ドーパ GaIn ($p\text{-GaIn}$ 層)1bを1 μm の膜厚で成長させた。その上に透明電極(Au/Ni)1hを蒸着し、その後、 Mg ドーパ GaIn 1bを p 型化した。その後、透明電極1hには p 電極1cを取り付け、ボンディング1eによりリード1fを取り付ける。基板1の下面に n 電極1dを取り付けて、発光素子を構成した。

【0046】

電極は、 p 型導電性を示す薄膜、あるいは基板、または n 型導電性を示す薄膜、あるいは基板上に蒸着、スパッタ等により形成される。電極は、オーミック接触が得られる材料で形成される。例えば、 n 型導電性を示す薄膜あるいは基板には、 Au 、 Al 、 Co 、 Ge 、 Ti 、 Sn 、 In 、 Ni 、 Pt 、 W 、 Mo 、 Cr 、 Cu 、 Pb 等の金属単体、これらのうち少なくとも2種の合金(例えば、 Au-Ge 合金)、これらを2層構造に形成するもの(例えば、 Al/Ti 、 Au/Ni 、 Au/Co)、あるいはITOが挙げられる。 p 型導電性を示す薄膜あるいは基板には、 Au 、 Al 、 Be 、 Ni 、 Pt 、 In 、 Sn 、 Cr 、 Ti 、 Zn 等の金属単体、これらのうち少なくとも2種の合金(例えば、 Au-Zn 合金)、これらを2層構造に形成するもの(例えば、 Ni/Au)あるいはITO等が形成される。

【0047】

<キャリア濃度が異なる薄膜の形成>

例えば、 GaIn からなる $n\text{-GaIn}$ 層の上に $n\text{-GaIn}$ 層よりキャリア濃度の低い GaIn からなる $n\text{-GaIn}$ 層を形成し、当該キャリア濃度の低い $n\text{-GaIn}$ 層の上に GaIn から

10

20

30

40

50

なるP-GaN層およびP-GaN層よりキャリア濃度が高いGaNからなるP-GaN層を順次積層する。例えば、n型ドーパントあるいはP型ドーパント量を変えるなどの方法によりキャリア濃度を変えることができる。

基板に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を用い、キャリア濃度の異なる複数のn層および複数のP層を形成することで、下記の効果が得られる。

(イ) n-GaN層のキャリア濃度を基板のキャリア濃度より低く形成することにより、その上に形成するP-GaN層の結晶性がよくなり、発光効率が向上する。

(ロ) n-GaN層とP-GaN層とを接合することにより、PN接合の発光素子を形成することができるため、GaNが有するバンドギャップにより短波長の発光が可能となる。

10

(ハ) 基板に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を用いているため、結晶性の高いn型導電性を示す基板を形成することができる。

(ニ) 基板に用いる $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶は、紫外領域の光を透過するため、基板側から紫外光から可視光までの発光光を取り出すことができる。

【0048】

<バッファ層の形成方法>

図8は、図7に示された発光素子にバッファ層を設けたものを示す。本発明で得られる $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の基板1とn-GaN層1aとの間に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層(ただし $0 \leq x \leq 1$)1bが設けられている。このバッファ層は、上記のMOCVD装置により形成した。このバッファ層の上に前述した<成膜方法>に従ってPN接合構造を形成する。

20

【0049】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

<実施例1・P型導電性を示す基板上へのn型GaN薄膜の形成方法>

P型導電性を示す基板は、以下のように製作する。まず、F区法により $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶を形成する。原料として、例えば、MgO(P型ドーパント源)を含む $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を均一に混合し、混合物をゴム管に入れ500MPaで冷間圧縮して棒状に成形する。成形したものを大気中において1500℃で10時間焼結してMgを含む $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材を得る。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶を準備し、成長雰囲気圧が全圧1~2気圧の下、 N_2 および O_2 混合ガスを500ml/minで流しながら、石英管中で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材とを接触させてその部位を加熱し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材との接触部分で両者を溶融する。溶解した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材を $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶とともに回転速度20rpmで反対方向に回転させながら、かつ5mm/hの成長速度で成長させると、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶上に透明で、Mgを含む絶縁性の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶が生成する。この $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶により基板を作製し、この基板を酸素雰囲気中において所定の温度(例えば950℃)で所定の期間アニールすると、酸素欠陥が減少し、P型導電性を示す基板が得られる。

30

【0050】

上記基板上にn型導電性を示す薄膜を形成する。薄膜は、MOCVD法による気相成長により形成する。まず、P型導電性を示す基板をMOCVD装置にセットする。基板を温度を1150℃に保持し、 H_2 を20l/分、 NH_3 を10l/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、および H_2 で0.86ppmまで希釈したモノシラン(SiH_4)を200ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2 μm 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のn型導電性を示すGaNから成る薄膜を形成する。

40

【0051】

<実施例2・PN接合を備えた発光素子の形成方法>

図9は、本発明の実施例2に係る発光素子を示す。この発光素子40は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶からなる Ga_2O_3 基板41と、 Ga_2O_3 基板41の上に形成された $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ からなるバッファ層(ただし $0 \leq x \leq 1$)42と、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層

50

層42の上に形成されたGa₂O₃からなるn-GaN層43と、n-GaN層43の上に形成されたGa₂O₃からなるP-GaN層44と、P-GaN層44の上に形成された透明電極45と、透明電極45の一部に形成されたAu等からなるボンディング電極47と、Ga₂O₃基板41の下面に形成されたn電極46からなる。この発光素子40は、ボンディング電極47を介してボンディング48によりリード49を取り付け、金属ベースト51を介してプリント基板50に搭載される。

【0052】

この発光素子40は、n-GaN層43とP-GaN層44とが接合されたPn接合部で発光するが、発光光は、透明電極45を透過して上方に出射する出射光60として外部に射出する他、Ga₂O₃基板41の下面の方に向う発光光61は、例えば、金属ベースト51により反射させられて上方に出射する。従って、発光光が直接外部に出射するのとは比べて、発光強度が増大する。

【0053】

<実施例3・フリップチップ型発光素子>

図10は、本発明の実施例3に係る発光素子を示す。この発光素子40は、β-Ga₂O₃単結晶からなるGa₂O₃基板41と、Ga₂O₃基板41の下部のAl_xGa_{1-x}Nからなるバッファ層(ただし0≤x≤1)42と、Al_xGa_{1-x}Nバッファ層42の下部のGa₂O₃からなるn-GaN層43と、n-GaN層43の下部の一部に形成されたGa₂O₃からなるP-GaN層44およびn電極46と、P-GaN層44の下部のP電極52とからなる。P電極52およびn電極46は、それぞれ半田ボール63、64を介してリードフレーム65、66にそれぞれ接続される。

この発光素子40は、n-GaN層43とP-GaN層44とが接合されたPn接合部で発光するが、発光した光は、Ga₂O₃基板41を透過して出射光60として上方に出射する。

【0054】

<実施例4・ダブルヘテロ構造を備えた発光素子>

図11は、本発明の実施例4に係る発光素子を示す。この発光素子40は、β-Ga₂O₃単結晶からなるGa₂O₃基板41と、Ga₂O₃基板41の上に形成されたAl_yGa_{1-y}Nからなるバッファ層(ただし0≤y≤1)42と、バッファ層42の上に形成されたAl_zGa_{1-z}Nからなるn-Al_zGa_{1-z}Nクラッド層(ただし0≤z<1)55と、n-Al_zGa_{1-z}Nクラッド層55の上に形成されたIn_mGa_{1-m}NからなるIn_mGa_{1-m}N発光層(ただし0≤m<1)56と、In_mGa_{1-m}N発光層56の上に形成されたAl_pGa_{1-p}NからなるP-Al_pGa_{1-p}Nクラッド層(ただし0≤p<1、p>z)57と、P-Al_pGa_{1-p}Nクラッド層57の上に形成された透明電極45と、透明電極45の一部に形成されたAu等からなるボンディング電極47と、Ga₂O₃基板41の下面に形成されたn電極46からなる。この発光素子40は、ボンディング電極47にボンディング48によりリード49を取り付け、金属ベースト51を介してプリント基板50に搭載される。

【0055】

n-Al_zGa_{1-z}Nクラッド層55のバンドギャップエネルギーは、In_mGa_{1-m}N発光層56のバンドギャップエネルギーより大きく、P-Al_pGa_{1-p}Nクラッド層57のバンドギャップエネルギーは、In_mGa_{1-m}N発光層56のバンドギャップエネルギーより大きくなるように形成される。

【0056】

この発光素子40は、ダブルヘテロ構造を有しているため、キャリアとなる電子と正孔とがIn_mGa_{1-m}N発光層56に閉じこめられて再結合する確率が高くなるので、発光光率が大幅に向上する。さらに、発光光は、透明電極45を透過して上方に出射する出射光60として外部に射出する他、Ga₂O₃基板41の下面の方に向う発光光61は、例えば、金属ベースト51により反射させられて上方に出射するので、発光光が直接外部に射出するのとは比べて、発光強度が増大する。

10

20

30

40

50

【0057】

【発明の効果】

本発明により、透明導電体で、バルク単結晶が作製可能な材料を基板とするGaN系発光素子およびその製造方法を提供することが可能となり、発光素子の上下に電極を取り付けたことから、構造が簡単になるため生産性が向上し、光の取り出し効率が向上した。

【0058】

また、GaNを主成分とする酸化物を基板に用いることにより、可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能となり、基板側をも光の取り出し面とすることができ発光素子およびその製造方法を提供できる。

【0059】

また、従来の基板材料であるサファイアやSiCよりも、加工性がよいGa₂O₃の単結晶を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】β-Ga₂O₃の比抵抗の温度変化を示すグラフである。

【図2】本発明で用いられるEFG法引上炉に挿入するルツボを示す一部破断斜視図である。

【図3】本発明で用いられるF区法赤外線加熱単結晶製造装置を示す要部断面図である。

【図4】本発明で好適に用いられるβ-Ga₂O₃系単結晶の基板の(101)面上にGaNの(001)面からなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す図である。

【図5】比較例としてのAl₂O₃系結晶の基板の(001)面上にGaNの(001)面からなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す図である。

【図6】本発明で用いられるMOCVD法を示す概略図である。

【図7】本発明の実施例1に係る発光素子を示す断面図である。

【図8】本発明の実施例1に係る発光素子にバッファ層を設けた発光素子の断面図である。

【図9】本発明の実施例2に係る発光素子を示す断面図である。

【図10】本発明の実施例3に係る発光素子を示す断面図である。

【図11】本発明の実施例4に係る発光素子を示す断面図である。

【符号の説明】

1 基板

1a n-GaN層

1b p-GaN層

1c p電極

1d n電極

1e ホンディング

1f リード

6 ルツボ

7 種結晶

8 スリットダイ

8a スリット

9 Ga₂O₃ 融液

10 β-Ga₂O₃ 成長結晶

20 MOCVD装置

21 反応容器

22 サセフタ

23 ヒータ

24 制御軸

25 石英ノズル

26 排気部

10

20

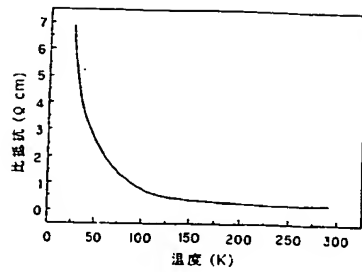
30

40

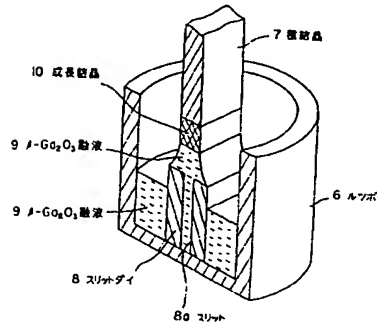
50

2 7	基板	
3 1、3 2、3 3	ガス発生装置	
4 0	発光素子	
4 1	基板	
4 2	$Al_xGa_{1-x}N$ バッファ層	
4 3	$n-GaN$ 層	
4 4	$p-GaN$ 層	
4 5	透明電極	
4 6	n -電極	
4 7	ボンディング電極	
4 8	ボンディング	10
4 9	リード	
5 0	プリント基板	
5 1	金属ペースト	
5 2	p 電極	
5 5	$n-Al_zGa_{1-z}N$ クラッド層	
5 6	$In_mGa_{1-m}N$ 発光層	
5 7	$p-Al_pGa_{1-p}N$ クラッド層	
6 0	出射光	
6 1	発光光	
6 3、6 4	半田ボール	20
6 5、6 6	リードフレーム	
1 0 0	赤外線加熱単結晶製造装置	
1 0 2	石英管	
1 0 2 α	雰囲気	
1 0 3	シード回転部	
1 0 4	素材回転部	
1 0 5	加熱部	
1 0 6	制御部	
1 0 7	種結晶	
1 0 8	単結晶	30
1 0 8	溶解物	
1 0 9	多結晶素材	
1 0 9 α	上端部	
1 3 1	下部駆動部	
1 3 2	下部回転軸	
1 3 3	シードチャック	
1 4 1	上部駆動部	
1 4 2	上部回転軸	
1 4 3	素材チャック	
1 5 1	ハロゲンランプ	40
1 5 2	楕円鏡	
1 5 3	電源部	

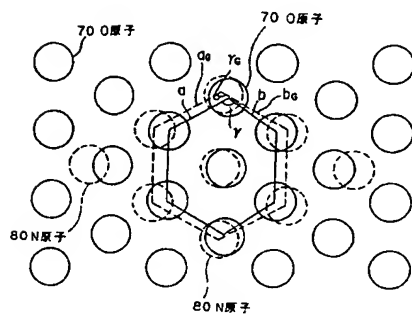
【図 1】



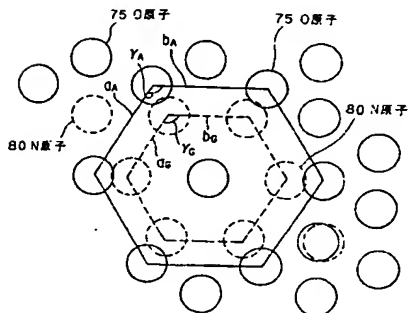
【図 2】



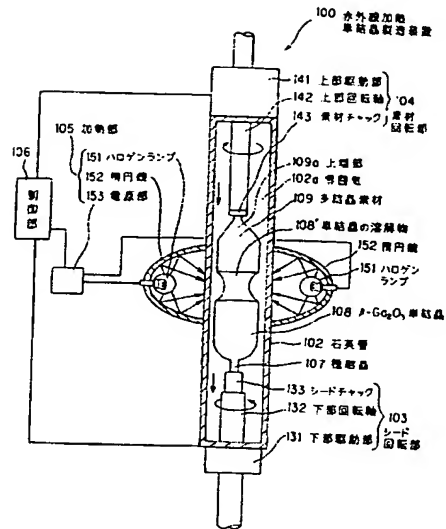
【図 4】



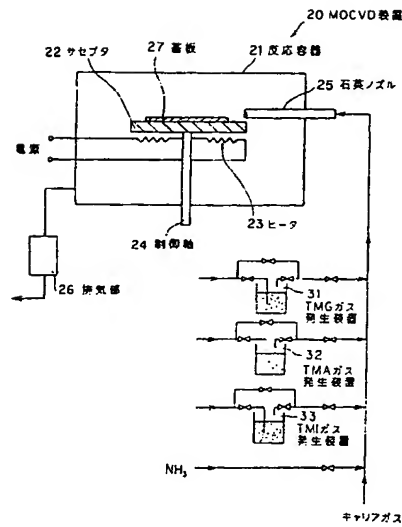
【図 5】



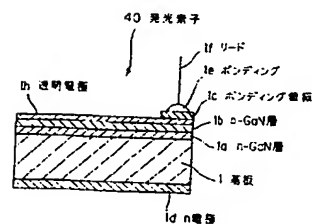
【図 3】



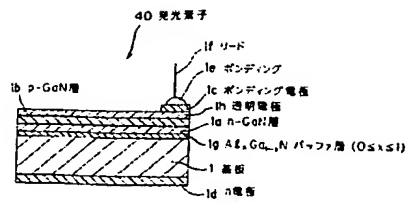
【図 6】



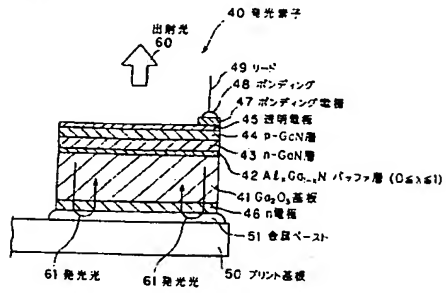
【図 7】



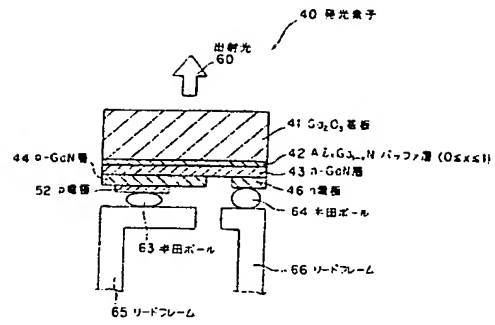
【図 8】



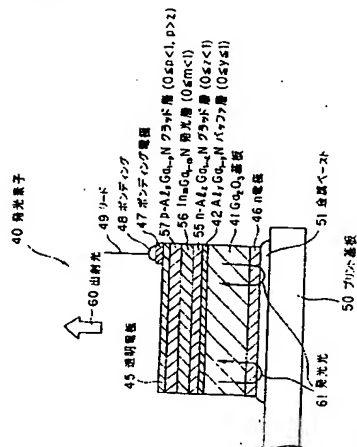
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 ガルシア ビヨラ エンカルナシオン アントニア
東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内

(72)発明者 青木 和夫
東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内

Fターム(参考) 5F041 AA14 AA42 CA02 CA04 CA12 CA13 CA34 CA40 CA57 CA65
CA84 CA92